Das Auftreten des Ferromagnetismus im System Mangan-Stickstoff

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Philosophischen Fakultät

der Universität Marburg

vorgelegt von

Robert Ochsenfeld

aus Helberhausen

Marburg 1931

Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Als Dissertation angenommen am 20. Mai 1931

Berichterstatter: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Grüneisen

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Mai 1931

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Annalen der Physik“
5. Folge, Band 12, Heft 3. 1932

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 233

Über die Natur der ferromagnetischen Elementarbereiche und die Bedingungen für ihr Zustandekommen ist noch wenig Sicheres bekannt, weder bei den ferromagnetischen Elementen, noch bei den Legierungen, die vielleicht besser als die reinen Elemente geeignet erscheinen, die Bedingungen für das Zustandekommen des Ferromagnetismus aufzufinden. Einen Beitrag zur Lösung dieses Problems zu liefern, war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, die sich in Anbetracht der schon recht verwickelten Verhältnisse bei den ternären Heuslerlegierungen auf *binäre* ferromagnetische Legierungen, in erster Linie Mangan–Stickstoff, beschränkt.

Vorversuche zur Herstellung binärer ferromagnetischer Legierungen

1. Ein ausführliches Verzeichnis bisher bekannter binärer ferromagnetischer Verbindungen und Legierungen, das bis auf das von V. M. Goldschmidt[1]) angegebene ferromagnetische Chrom–Tellur wohl vollständig ist, hat O. v. Auwers gegeben.[2])

Danach nimmt Mangan, abgesehen von Fe, Ni, Co, unter den Elementen eine Sonderstellung ein, indem es weitaus die meisten ferromagnetischen Legierungen bildet. Man kennt nur drei manganfreie ferromagnetische Legierungen, in denen die Stelle des Mangans von dem im periodischen System benachbarten Chrom eingenommen wird. Eine auffallende Verstärkung des Paramagnetismus zeigen einige Verbindungen von Vanadium und Titan, die in unmittelbarer Nähe von Mangan

1) V. M. Goldschmidt, Ber. d. D. Chem. Ges. **60**. S. 1263. 1927.
2) O. v. Auwers, Jahrb. d. Elektronik **17**. S. 181. 1920.

und Chrom stehen. Nach den bisherigen Versuchsergebnissen scheint die Vermutung gerechtfertigt, daß der Ferromagnetismus nur bei solchen Legierungen auftritt, die wenigstens *ein* Element aus dem Bereich von Chrom bis Nickel enthalten.

Die Aufgabe bestand zunächst darin, die genannte Annahme durch Herstellung weiterer binärer Legierungen zu prüfen.

Tabelle 1

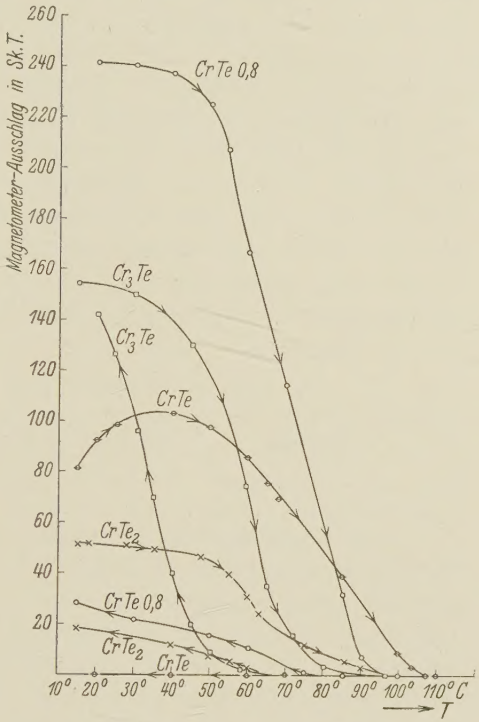
Einsätze	Schmelze hergestellt	Atomprozente	Magnetisches Verhalten
CuTe	im Vakuum	12% Te	diam.
CuSb	„	15% Sb	„
CuBi	in Luft	30% Bi	unbestimmt
CuSn	„	30% Sn	„
CuSe	im Vakuum	—	diam.
CuZn	„	50% Zn	„
MnZn	„	30% Zn	param.
MnSe	„	—	unbestimmt
MnTe*)	„	2—75% Te	teils param., teils ferrom.
MnAl	„	5—25% Al	param.
MnCu	„	10% Cu	„
MnC*)	„	8—30% C	„
„	in C_2H_4	—	param., teils schwach ferrom.
MnB*)	im Vakuum	5—25% B	param. u. ferrom.
MnH*)	in H-Atmosphäre	—	param.
TeSn	im Vakuum	30% Te	unbestimmt
TeZn	„	25% Te	„
TePb	„	25% Te	„
CrTe[1])	„	5—60% Te	ferrom.

*) Die mit einem Stern bezeichneten Schmelzen werden schon bei Auwers aufgeführt. Die Vermutung eines analogen Einbaues der Fremdatome im Mangangitter wie bei Mangan–Stickstoff, veranlaßte mich zur Herstellung der Schmelzen und ihrer Röntgendiagramme (vgl. Abschn. 15).

Tab. 1 enthält die hergestellten Legierungen, die fast sämtlich im Vakuum geschmolzen wurden. Auf das Verhalten der einzelnen Einsätze während der Erwärmung sei hier nicht eingegangen. Von Mangan–Tellur, das gepulvert und gemischt in einem Röhrentiegel geschmolzen wurde, war keine homogene

1) Bereits von V. M. Goldschmidt nachgewiesen. Es sollte versucht werden, magnetisch meßbare Proben zu gewinnen.

Schmelze zu erhalten. An der Tiegelwandung hatte sich eine Krustenmasse angesetzt, die oft einen massiven Kern von Kugelgestalt umfaßte. Diese Kügelchen zeigten im Gegensatz zu ihrer Umhüllung bei 1—2 cm Entfernung vom Magnetometer Ausschläge von 200 und mehr Skalenteilen, was man der Größe nach als einen ferromagnetischen Effekt deuten mußte, zumal eine ausgesprochene Polung vorhanden war. Messungen konnten leider nicht ausgeführt werden.



Umwandlungskurven von Chrom–Tellur

Fig. 1

Der Dia- bzw. Paramagnetismus wurde mit einer im Institut vorhandenen magnetischen Drehwaage nachgewiesen.[1])

Bei CrTe genügte die höchst erreichbare Temperatur des Hochfrequenzofens nicht zur völligen Durchschmelzung des Einsatzes. Schon bei Einwirkung von 900° C zeigte das Schmelzgut Ferromagnetismus, der sich nach höheren Temperatureinwirkungen verstärkte. Es konnten bereits Schmelzen mit 5 At.-Proz. Tellur deutlich als ferromagnetisch nachgewiesen werden; bei 30 At.-Proz. Te dürfte ein Maximum der Magnetisierbarkeit liegen. Die magnetische Umwandlung wurde an einer Reihe von Proben untersucht, (vgl. 7) die nach den eingewogenen Mengen den Formeln $CrTe_2$, CrTe, $CrTe_{0,8}$ und Cr_3Te

1) F. Taschner, Marburger Inaugural-Dissertation 1927.

entsprachen. Die drei ersten, schwarze Pulver, waren uns von Hrn. V. M. Goldschmidt freundlichst überlassen worden. Sie zeigen in engen Grenzen bei Erwärmung denselben Umwandlungspunkt (vgl. Fig. 1), was denselben magnetischen Träger vermuten läßt. Eine Anomalie besaß die Probe CrTe, die bei 37° C ein Optimum der Magnetisierbarkeit, von da ab, wie alle anderen Proben, einen mit wachsender Temperatur monoton fallenden Verlauf der Umwandlungskurve zeigte. Auffallend im Vergleich zu den übrigen Proben blieb CrTe bei der Abkühlung im Erd- und Nadelfeld unmagnetisch. Nachdem die Probe aber in einer Spule bei Zimmertemperatur von neuem magnetisiert war, ließ sich die Erwärmungs- und Abkühlungskurve reproduzieren. Die Umwandlungspunkte sind in Tab. 2 gegeben.

Tabelle 2

Legierung	Cr_3Te	$CrTe_{0,8}$	CrTe	$CrTe_2$
Umwandl.-Temperatur	100° C	100° C	108° C	96° C

Die Magnetisierung $\mathfrak{J}$ wurde an Probe Cr_3Te, einem metallisch glänzenden Stäbchen von 5 cm Länge, aber sehr ungleichmäßigem Querschnitt, bestimmt. In einem Felde von 600 Gauss konnte bei Zimmertemperatur $\mathfrak{J} = 234$ gemessen werden, ein Wert, der fast der Hälfte der Magnetisierung von Nickel entspricht. Eine Verdoppelung von $\mathfrak{J}$ im Erd- und Nadelfeld zeigte Cr_3Te bei Abkühlung auf $-78°$ C. Weitere Untersuchungen wurden an CrTe nicht ausgeführt, weil die Erscheinungen an Mangan–Stickstoff zunächst zur weiteren Durchforschung aufforderten.

Das Tobuschmagnetometer

2. Zu den magnetischen Messungen wurde seiner Empfindlichkeit wegen ausschließlich das Tobuschmagnetometer benutzt, das in einem eisenfreien Gebäude des hiesigen Instituts aufgestellt ist. Da O. v. Auwers[1]) und H. Weinoldt[2]) eine ausführliche Beschreibung des Magnetometers mit der Ableitung der benötigten Formeln gegeben haben, erübrigt sich ein ein-

1) O. v. Auwers, Ann. d. Phys. 63. S. 867. 1920.
2) H. Weinold, Marburger Inaugural-Dissertation, 1921.

gehender Bericht. Im Gegensatz zu dem bekannten Kohlrausch-Holborn-Magnetometer besitzt das von Tobusch zwei *vertikale* Magnetometerspulen, die zu beiden Seiten des aus zwei vertikalen dünnen Magneten bestehenden astatischen Nadelpaares auf horizontaler Schiene frei beweglich sind. Die beiden Spulen sind so hintereinander geschaltet, daß sich bei Stromschluß an den gleichliegenden Spulenenden gleichnamige Pole ausbilden. Die Empfindlichkeit gewinnt dadurch, daß sich die Wirkungen der entgegengesetzten Pole der Proben auf das Nadelpaar addieren, während sie sich beim Kohlrausch-Holborn-Magnetometer subtrahieren. Die Proben wurden, um einer Entmagnetisierung durch die Erwärmung der Spule vorzubeugen, während der Messung von einem langsamen Wasserstrom umspült. Der Ausschlag wird mit Spiegel und Fernrohr gemessen.

Die Magnetisierung $\mathfrak{J}$ berechnet sich nach Auwers:

$$\mathfrak{J} = \frac{C a^2 l}{2 v \left[1 - \chi\left(\frac{a}{l}\right)\right]} \cdot \frac{e}{2A} \cdot \left[1 - \frac{5}{6}\left(\frac{e}{2A}\right)^2\right]. \tag{1}$$

Darin bedeuten: C = eine noch zu bestimmende Apparatkonstante, l = Länge der Probe, a = Entfernung der Probe vom Nadelpaar, e = Skalenausschlag in cm, A = Entfernung der Skala vom Magnetometer, v = Volumen der Probe,

$$\chi\left(\frac{a}{l}\right) = \frac{\left(\frac{a}{l}\right)^3}{\left[1 + \left(\frac{a}{l}\right)^2\right]^{3/2}}.$$

Bei der Bestimmung der Konstanten C läßt man ein bekanntes magnetisches Moment $\mathfrak{M}$ von dem Ort der zu untersuchenden Probe aus auf das Nadelpaar wirken. Zur Erzeugung des Momentes diente ein aus 0,3 mm dünnem Kupferdraht gewickeltes Spülchen von 5 cm Länge. Messen wir die Stromstärke in Ampere, so ist:

$$\mathfrak{M} = \frac{i \cdot \nu \cdot q}{10} = \frac{i S}{10} \quad (\nu = \text{Gesamtwindungszahl}). \tag{2}$$

Die Windungsfläche S wurde ballistisch in einem bekannten magnetischen Felde, das in einer der Magnetometerspulen hergestellt wurde, zu 196,9 cm² bestimmt (in guter Übereinstimmung mit der aus geometrischen Daten ermittelten 197,3 cm²). Ersetzt man in Gl. (1) $\mathfrak{J} \cdot v = \mathfrak{M} = {}^1/_{10}\, i \cdot S$, so ist

$$C = \frac{0{,}2\, i S \left[1 - \chi\left(\frac{a}{l}\right)\right]}{a^2 \cdot l \, \frac{e}{2A}\left[1 - \frac{5}{6}\left(\frac{e}{2A}\right)^2\right]}. \tag{3}$$

Aus Gl. (3) ergab sich $C = 0{,}00508$.

Die Feldstärke der Magnetometerspule wird durch die Formel

$$\mathfrak{H}^d = 2\pi n i \left(\frac{l-d}{\sqrt{r^2 + (l-d)^2}} + \frac{l+d}{\sqrt{r^2 + (l+d)^2}} \right) \tag{4}$$

gegeben, worin d den Abstand von der Spulenmitte, r den mittleren Radius, l die halbe Länge der Spule und n die Windungszahl pro Zentimeter bedeutet. Bei dem von mir verwendeten Tobusch-Magnetometer ist $\frac{l}{r} = 3{,}64$, $\mathfrak{H}$ differiert für $d = 0{,}3 \cdot l = 3$ cm um kein Prozent von dem $\mathfrak{H}$ der Spulenmitte.

Der Induktionsofen

3. Zur Herstellung der Schmelzen diente ein Hochfrequenzofen nach W. Steinhaus und A. Kussmann.[1])

Der Hochfrequenzofen besteht im wesentlichen aus Kapazität, Selbstinduktion und rotierender Funkenstrecke. Bei dem im Marburger Institut aufgestellten Ofen bestand die Kapazität aus fünf nebeneinandergeschalteten Ölkondensatoren von je 37 200 cm. Die Anordnung ist gleich der von Steinhaus und Kussmann angegebenen. Zwecks besserer Isolation wurden die Spannungselektroden, zwischen denen die Scheibe rotiert, auf Porzellanisolatoren montiert und zur Vergrößerung des Kopplungsgrades eine engere und höhere Ofenspule aus 31 Windungen von 25 cm Höhe und 4 cm Durchmesser angefertigt. Die 50-periodische Wechselspannung des 10 kW-Generators, die durch einen geeigneten Transformator auf etwa 5000 Volt herauftransformiert wird, speist die Kondensatorenbatterie, die sich über die Funkenstrecke oszillatorisch entladen kann. Die mit zwölf Erhöhungen versehene Scheibe, die auf 50 Umdrehungen pro Sek. gebracht wird, ermöglicht in der Sekunde $12 \cdot 50$ Entladungen, welche jedoch nicht alle ausgenutzt werden können, weil die nötige Entladungsspannung zwischen den Elektroden während eines Teiles der Wechselstromperiode noch nicht erreicht ist. Stellt man die Elektroden so ein, daß zwischen ihnen und den erhöhten Scheibenstellen sehr wenig Spielraum besteht, so kann die Minimalspannung klein gehalten werden, was für ein regelmäßiges Arbeiten günstig ist. Bei einer Spannung von 5000 Volt ist es zweckmäßig, den Spielraum nicht größer als 0,5 mm werden zu lassen.

Dem Zweck der Schmelzen entsprechend, suchte ich sie gleich in brauchbarer Form zu erhalten, da das Material eine Bearbeitung nicht zuläßt. Die verwendeten Tiegel aus K-Masse der Staatlichen Porzellan-Manufaktur, Berlin, hatten einen

1) W. Steinhaus u. A. Kussmann, Ztschr. f. Metallkunde **19**. S. 346. 1927.

Durchmesser von 4—6 mm. Da ihre Energieaufnahme zu gering war, mußte auf indirekte Heizung durch Einführung eines metallischen Heizringes, in den der Tiegel eingebracht wurde, zurückgegriffen werden. Bei Temperaturen bis 1300° C wurde ein Eisenrohr, bei höheren Temperaturen ein Wolframrohr verwendet, das uns von der Osram G. m. b. H., Berlin, in freundlicher Weise überlassen worden war.

Auf die Vorzüge des Hochfrequenzofens ist in der Arbeit von Steinhaus und Kussmann schon aufmerksam gemacht worden. Vor allem sind es die sauberen Versuchsbedingungen, die ihn für unsern Zweck wertvoll machten. Ein Hauptvorteil, die Durchmischung der Schmelze bei Herstellung von Legierungen, wurde leider bei Anwendung der indirekten Heizung unterdrückt.

Herstellung der Mangan-Stickstoffschmelzen

4. Nachdem ich bei MnTe ferromagnetische Effekte festgestellt hatte, versuchte ich durch systematische Schmelzen meßbare Pröbchen zu erhalten. Da sich Porzellantiegel störender Silikatbildung wegen als unbrauchbar erwiesen, wurden Tiegel aus D-Masse, K-Masse, Marquardtmasse oder Zirkon versucht. Diese hatten den Nachteil, nicht evakuierfähig zu sein, was sich besonders lästig erwies, da die Schmelzen damals in einem offenen Kohlegrießofen hergestellt wurden. Bei einem Versuch, die Oxydation durch eine Stickstoffatmosphäre zu unterbinden, erhielt ich einen festen Regulus mit auffallend starker Magnetisierbarkeit. Meine Annahme, es mit einer stark magnetischen Phase des Mn–Te zu tun zu haben, wurde nicht bestätigt, vielmehr zeigte sich, daß der Magnetismus auf den Einfluß des Stickstoffs zurückzuführen war. Die Bedenken, daß vielleicht Eisen, das in dem verwendeten Mangan-Merck zu 2—3 Proz. hauptsächlich als Oxyd vorhanden ist, den Effekt verursacht habe, konnten durch Versuche widerlegt werden, wie auch die, daß Stickstoff mit Eisen ein magnetisches Nitrid gebildet habe. Danach blieb nur noch die Annahme möglich, daß die Einwirkung des Stickstoffs auf Mangan den Ferromagnetismus erzeugt hatte. Obgleich, wie sich herausstellte, schon länger bekannt, schien dieser Befund einer eingehenden Untersuchung wert zu sein.

5. Bereits 1908 fanden Wedekind und Veit[1]), daß die Einwirkung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff auf Mangan den magnetischen Charakter desselben vollständig verändern kann. Die Verff. glaubten, den Träger des Ferromagnetismus in gewissen Verbindungen suchen zu müssen. Sie fanden beim Mangan–Stickstoff deren drei, den Formeln Mn_3N_2, Mn_5N_2 und Mn_7N_2 entsprechend, von denen Mn_5N_2 schwache ferromagnetische Effekte zeigte und Mn_7N_2, das im Knallgasgebläse unter Ammoniak hergestellt worden war, am stärksten ferromagnetisch war. Allerdings sind die magnetischen Untersuchungen ganz qualitativer Art.

Fast zugleich mit Wedekind veröffentlichte Shukow[2]) seine Untersuchungen „Über Wechselwirkungen zwischen Stickstoff und Metallen bei hohen Temperaturen". Stickstoff und Mangan bilden nach ihm feste Lösungen, die Nitride faßte er als Absorptionsverbindungen auf. Magnetische Messungen wurden von Shukow nicht angestellt.

Die ersten magnetometrischen Messungen an Mangan–Stickstoff sind von T. Ishiwara[3]) 1916 ausgeführt worden. Er benutzte Mangan (nach Goldschmidt, Kahlbaum), welches, wie bekannt, ziemlich unrein ist, z. B. mehrere Prozent Eisen enthält. Seine magnetischen Proben bestanden aus Pulvern und aus kleinen Stückchen, an denen neben einigen magnetometrischen Messungen hauptsächlich die thermomagnetischen Erscheinungen untersucht wurden. Ishiwara vermutet drei verschiedene Arten von ferromagnetischem Mangan–Stickstoff, zwei als Verbindungen, die dritte als feste Lösung. Die erste Klasse mit einem Umwandlungspunkt von 500° C schreibt er dem Nitrid Mn_5N_2 zu. Es entstand bei bis 90 Min. langer Einwirkung von Stickstoff auf Mangan im Temperaturbereich von 600 – 1300° C. Der Stickstoffgehalt wurde durch Gewichtszunahme nach dem Glühen bestimmt. Die zweite Klasse, bei den Temperaturen von 1200—1600° C erhalten, zeigt zwei verschiedene Variationen, eine, deren Umwandlungspunkt bei etwa 50° C liegt, die andere mit einem von nahezu 700° C.

1) E. Wedekind u. Th. Veit, Chemische Berichte **41**. S. 3769. 1908; **46**. S. 3763. 1913.

2) A. Shukow, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. **40**. S. 457. 1908.

3) T. Ishiwara, Sc. reports of the Toh. Univ. [1] **5** S. 53. 1916.

Die Proben, die der dritten Klasse zugeteilt werden, sind teilweise im NH_3-Strom bei 1450° C gewonnen. Ihr Umwandlungspunkt liegt ebenfalls bei 750° C. Sie unterscheiden sich von denen der zweiten Klasse durch den allgemeinen Verlauf der $\chi - T$-Kurve, die hier nicht mit steigender Temperatur monoton fallend verläuft. Die magnetometrisch gemessenen Magnetisierungswerte einiger Proben der ersten Klasse betrugen bei einem Felde von 250 Gauss 7 [cgs]. Eine vollständige Hystereseschleife ist nicht durchgemessen worden.

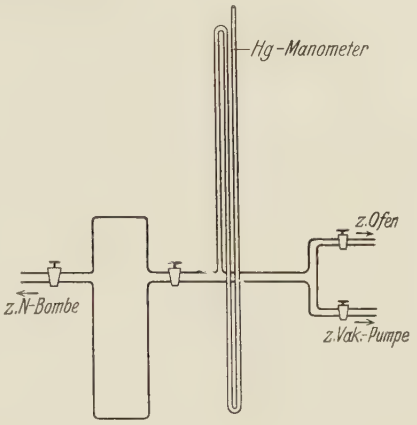


Fig. 2

6. Zur Beantwortung der Fragen, ob das Auftreten des magnetischen Mangans eine Abhängigkeit vom Stickstoffdruck aufweise, und welcher Einfluß der Temperatur bei der Gasaufnahme zukomme, schloß ich an den evakuierbaren Ofen ein Vorgelege mit Hg-Manometer. Die Anlage ist auf obenstehender Skizze ersichtlich. Ofen und Tiegelrohr, in dem sich das zerkleinerte Mangan-Merck befand, lagen horizontal, um dem Stickstoff eine möglichst große Angriffsfläche zu bieten. Die Schmelzen wurden unter 240, 420, 584 und 739 mm Hg-Stickstoffdruck ausgeführt. Die Dauer des Prozesses betrug 5—10 Min. Das Ergebnis zeigt Tab. 3.

Tabelle 3

N-Druck in mm Hg	Temp. in ° C	Bemerkungen
240	1200	Geringe N-Aufnahme, schwache Magnetisierbarkeit
420	1200	dasselbe
584	1260	Größere N-Aufnahme. Am Hufeisenmagnet nachweisbar ferromagnet.
739	1250	dasselbe

Diese Versuche hatten zunächst nur orientierenden Wert. Eine Bestimmung der Magnetisierung hätte eine Umschmelzung in meßbare Form notwendig gemacht.

Unter demselben N-Druck, wie in Tab. 3, wurde Mangan-Merck steigenden Temperaturen bis 1350° C ausgesetzt[1]) und dabei die Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit und Temperatur beobachtet. Dabei zeigte sich ein eigentümlicher Vorgang. Bei 1100° C fiel der bis dahin wegen der Temperaturerhöhung gleichmäßig ansteigende Manometerdruck ab, ging man mit der Temperatur auf 1320° C, so stieg der Druck wieder stark an, was nicht allein auf die Drucksteigerung infolge Erwärmung zurückzuführen war. Man hatte die Erscheinung so zu deuten: Bei 1100° C d. h. unterhalb des Schmelzpunktes von Mangan-Merck erfolgt eine auffallend rasche Stickstoffaufnahme, und bei Temperaturen über 1300° C wird der Stickstoff ganz oder teilweise wieder abgegeben. Durch zwei Beobachtungsbeispiele möge der Vorgang illustriert werden.

Tabelle 4a

Temp. in ° C	p in mm Hg	Δp
15	644	0
925	728	84
1000	746	102
1095	770	126
1170	784	140
1230	796	152
15	642	−2

Tabelle 4b

Temp. in ° C	p in mm Hg	Δp
15	654	0
990	764	110
1035	802	148
1100	794	140
1100	774	120
1100	738	84
1100	714	60
1140	698	44
15	544	−110

Tabelle 4c

Temp. in ° C	p in mm Hg	Δp
15	18	0
1040	24	6
1180	30	12
1260	44	26
1280	64	46
1310	94	76
1310	114	96
1310	134	116
1310	154	136
15	128	110

Zunächst sei der Druckverlauf ohne Schmelzeinsatz wiedergegeben (Tab. 4a, Fig. 3, Gerade *a*). Die Druckzunahme steht in ziemlich linearer Abhängigkeit zur Temperatur, wie es auch die Theorie fordert; von Ofen und Heizring kann also nur ein minimaler Betrag von Stickstoff aufgenommen worden sein. In Tab. 4b (Fig. 3, Kurve *b*) ist der Druckverlauf bei Einsatz

1) Die Temperaturen wurden mit einem optischen Pyrometer gemessen. Als Eichpunkte waren die Schmelztemperaturen von reinstem Kupfer und reinstem Mangan gewählt.

von 2 g Mangan-Merck dargestellt. Bei 1100° C, im Stabilitätsbereich der β-Phase des reinen Mangans, tritt eine ziemlich momentane Druckabnahme ein. Die Schmelzdauer bei unseren Versuchen betrug 10 Min., 6 Min. lang wurde die Schmelze auf 1100° C gehalten.

Die Tab. 4c (Fig. 3, Kurve *c*) zeigt nun die bei vermindertem Anfangsdruck und bei Erwärmung bis 1310° C durch Gasabgabe desselben Einsatzes bewirkte Drucksteigerung. Die Dauer der Überhitzung betrug 8 Min. Dabei ist, wie aus einem Vergleich der Druckänderung bei 15° C in Tab. 4b und 4c ersichtlich ist, der Stickstoff praktisch restlos ausgetrieben worden. Die aufgenommene Stickstoffmenge wurde aus der Druckdifferenz im Ofen vor und nach dem Schmelzversuch bestimmt. Eine langsame, durch diese Methode nicht zu erkennende *N*-Aufnahme tritt schon bei tieferer Temperatur ein, wie die Röntgenbilder zeigen (vgl. 14).

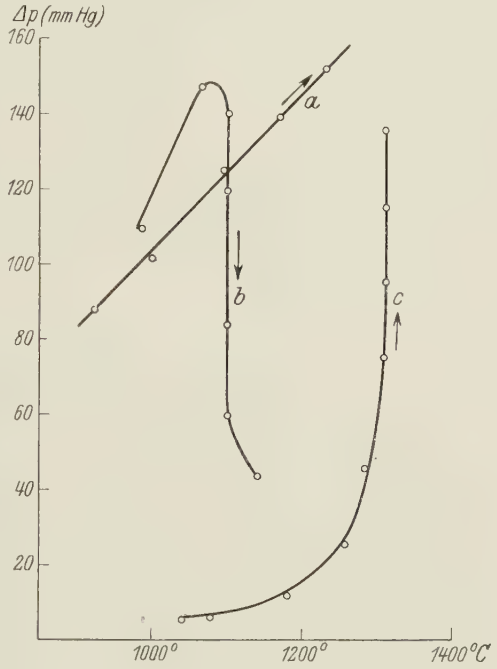


Fig. 3

Mit der Gasaufnahme ist zugleich das Auftreten der ferromagnetischen Eigenschaften verbunden; bei Gasabgabe verschwand der Magnetismus wieder. Über diese Vorgänge sind von mir zahlreiche Beobachtungen gemacht worden, auch an sehr reinem, von Mrs. Gayler, Teddington, uns freundlichst überlassenem Mangan. Allgemein war der Stickstoffdruck in dem Druckbereich von 240—750 mm Hg ohne größeren

Einfluß. Die Gasaufnahme setzte bei dem reinen Mangan-Gayler bereits bei 970° C ein und wurde bei 1060° C ziemlich beträchtlich. Die Stickstoffabgabe erfolgte bei 1300° C, also beim Schmelzpunkt des reinen Mangans (1290° C). Es mag hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß beim Mangan-Merck die Abgabe des Stickstoffs erst etwa 100° C über dem Schmelzpunkt (1220° C) erfolgte und diesem Umstand es zu verdanken ist, daß bei dem unreinen Mangan-Merck ferromagnetische, gut meßbare Proben in kompakter Form erhalten wurden, während das bei dem reinen Mangan-Gayler nicht möglich war.

Übrigens mußten auch bei Mn-Merck, möglichst unter denselben Bedingungen, mehrere Vorschmelzen gemacht werden, deren Schmelzgut dann unter Stickstoff bei 1250—1300° C in einem Fingertiegel von 4 mm lichter Weite zusammengeschmolzen wurde.

Die magnetischen Messungen

Umwandlungsuntersuchungen

7. Die Umwandlung aus dem ferromagnetischen in den paramagnetischen Zustand wurde am Tobusch-Magnetometer untersucht. In einer auf einen kühlbaren Messingmantel gewickelten Spule, in die eine aus bifilar gewickeltem Maganindraht bestehende Heizspule eingeführt wurde, konnte die Probe zugleich einem magnetischen Felde und einem thermischen Einfluß unterworfen werden. Die mit Wechselstrom beschickte Bifilarspule hatte keinen meßbaren Einfluß auf das Magnetometer. Trotz starker Kühlung der Feldspule bereitete die Kompensation derartige Schwierigkeiten, daß die Untersuchungen schwach magnetisierbarer Proben ohne Feld ausgeführt werden mußten. Bei stark magnetischen Körpern war eine so große Entfernung der Spulen vom Nadelpaar zulässig, daß die Kompensation gelang.

Betrachten wir zunächst die Umwandlungsvorgänge bei Nickel (Fig. 4). Während die Erwärmungskurve im feldfreien Zustand allmählich zum Umwandlungspunkt absinkt, steigt die Abkühlungskurve nur im Temperaturintervall von 325—300° C an, um dann mit einem Knick in eine zur T-Achse parallele

Richtung umzubiegen. Die Bedeutung des Knickes ergibt sich durch Vergleich mit den Messungen im Felde. Die allmähliche Abnahme der Magnetisierung bei der Erwärmung kommt danach der stetigen Abnahme des remanenten Magnetismus zu, während sich beim Abkühlen nur der vom Erd- und Nadelfeld induzierte Magnetismus auswirkt. Kommen und

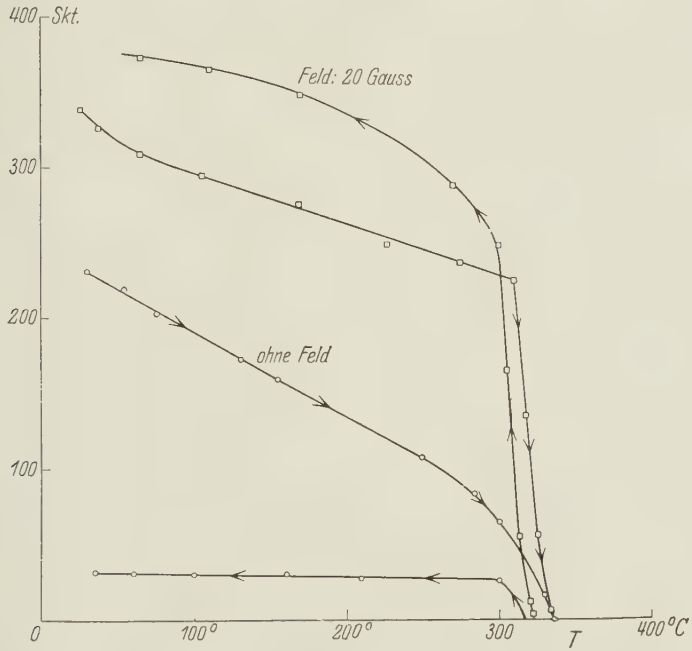


Fig. 4. Umwandlungskurven von Nickel

Verschwinden des induzierten Magnetismus ist auf das Temperaturintervall von 300—340° C beschränkt.

Vergleichen wir damit die Umwandlungsvorgänge bei dem ferromagnetischen Mangan–Stickstoff, die ohne Feld gemessen werden mußten (Fig. 5), so nimmt hier der induzierte Magnetismus auch bei der Abkühlung allmählich zu, ohne daß eine Konstanz bei Zimmertemperatur erreicht wäre.

Während die Weisssche Theorie die Auflösung bzw. Bildung von Komplexen in einem kleinen Temperaturintervall beim Curiepunkt voraussetzt, findet man also bei Mn–N,

ebenso wie bei Cr–Te und einigen Heuslerlegierungen, daß dieses Temperaturintervall sich viel weiter ausdehnt.[1])

Der Umwandlungspunkt von 500—520° C wird auch von Ishiwara gefunden, aber dem Nitrid Mn_5N_2 zugeschrieben, während ich in Abschn. 13 zu zeigen versuchen werde, daß das magnetische Mangan–Stickstoff mit obiger Umwandlungstemperatur einer festen Lösung des Stickstoffs in Mangan zukommt.

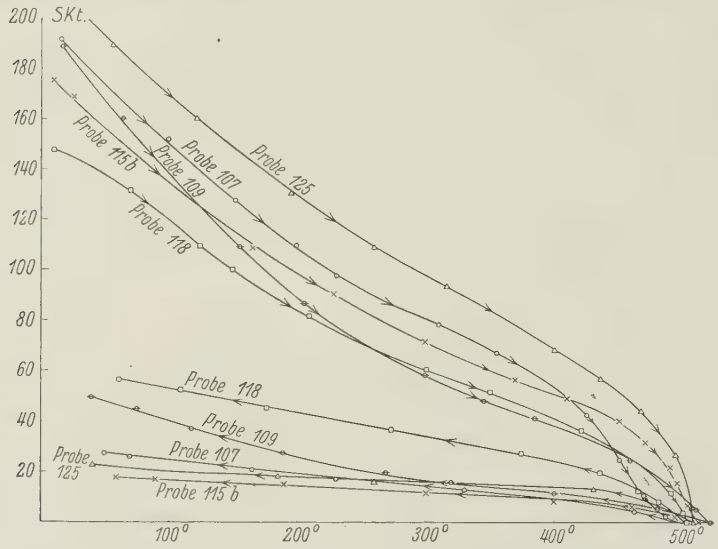


Fig. 5. Umwandlungskurven der Mangan–Stickstoff-Proben

Die Eisennitride[2]) mit einem N-Gehalt bis zu 7 Proz. N zeigen, durch Phasenzerfall bedingt, eigentümliche Umwandlungskurven, die zwischen 300 und 400° C ein starkes Ansteigen der Magnetisierung erkennen lassen. Die Umwandlungspunkte liegen zwischen 600 und 700° C. Von 7,5 Proz. Stickstoff ab wandern die Umwandlungspunkte mit steigendem N-Gehalt zu tieferen Temperaturen. Bei 10 Proz. N liegt er unweit von

1) Über die Möglichkeit, den Vorgang langsamer Magnetisierungszunahme bei Abkühlung ohne Voraussetzung der spontanen Magnetisierung zu erklären, vgl. N. Akulov, Ztschr. f. Physik **54**. S. 582. 1929; **57**. S. 249. 1929.

2) E. Lehrer, Ztschr. f. Elektrochemie **36**. Nr. 6. S. 383. 1930.

200° C. Analoge Verhältnisse wurden bei Mangan–Stickstoff-proben mit einem N-Gehalt von 1,15—3,25 Proz. N von mir nicht beobachtet.

Die Magnetisierungskurven (Hysterese)

8. Die Kompensation der beiden Spulen des Tobusch-Magnetometers in bezug auf das Nadelpaar ließ sich nicht vollständig durchführen, so daß Korrektionen an den gemessenen Ausschlägen vorgenommen werden mußten, deren

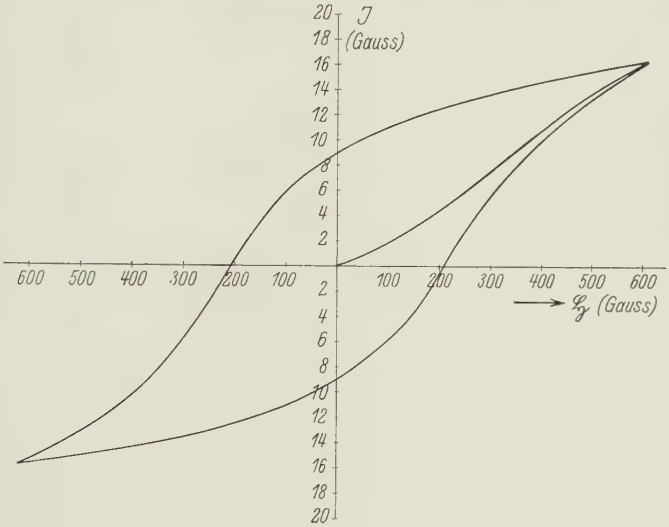


Fig. 6. Hysteresekurve der Probe 115b

Größe vor und nach jeder Meßreihe bestimmt wurde. Bevor die zu messenden Proben einem Magnetfeld ausgesetzt wurden, war es nötig, den letzten Rest des remanenten Magnetismus zu beseitigen, was in bekannter Weise in einem allmählich auf Null abnehmenden Wechselfeld geschah. In Fig. 6 ist das Meßergebnis der Probe Nr. 115b bei Zimmertemperatur dargestellt. Die Hysteresekurven der übrigen Proben sind dieser vollkommen ähnlich. Der entmagnetisierende Einfluß kann bei diesen geringen Magnetisierungsgrößen bei höheren Feldern vernachlässigt werden. Selbst bei kleineren Feldern verändert er nicht wesentlich den scheinbaren Verlauf der Hysteresekurve.

Wie aus den Kurven ersichtlich, ist eine Sättigung bei einer Feldstärke von 650 Gauss keineswegs erreicht. Zu höheren Feldern konnte wegen zu hoher Überlastung der Magnetisierungsspulen nicht gegangen werden. Die Remanenz beträgt bei sämtlichen Messungen ungefähr die Hälfte der erreichten Magnetisierung. Die bei einem Magnetisierungszyklus an Probe 115b geleistete Arbeit von 10550 (c. g. s.) ist im Vergleich zu der geringen Magnetisierung beträchtlich. Typisch sind die großen Koerzitivkräfte, die an die von Kobalt–Stahl heranreichen und ein Vielfaches von denen von gewöhnlichem Eisen ausmachen. Es ist sogar sehr wahrscheinlich, daß bei Erreichung der Sättigungsmagnetisierung die Koerzitivkraft von Kobalt–Stahl noch übertroffen wird. Die Richtbarkeit der Elementarmagnete muß also starken Hemmungen unterworfen sein. Welcher Art die Gegenkräfte sind, läßt sich nicht leicht entscheiden. Es ist durchaus möglich, daß wir den Grund dieser Erscheinung in einer starken Gitterverzerrung zu suchen haben, die durch die Einlagerung der N-Atome hervorgerufen wird und sich, wie in Abschnitt 9 gezeigt wird, deutlich im Röntgenbild kenntlich macht.[1])

Beziehungen zwischen Magnetisierbarkeit und Gitteraufbau der Mangan–Stickstoffschmelzen

9. Die Struktur der Manganschmelzen wurde nach dem Debye-Scherrer-Verfahren röntgenographisch untersucht.

Zur Herstellung der Strukturaufnahmen diente eine technische Coolinanröntgenapparatur, die Debye-Scherrer-Aufnahmen wurden in einer Lehmannkamera hergestellt. In Ermangelung einer Chromröhre, die am besten für Manganaufnahmen geeignet ist, wurde eine Röhre mit Eisenantikathode benutzt. Dabei war eine gewisse Streustrahlung des Mangans unvermeidlich, die jedoch nicht besonders stark war, weil zur Anregung der K_α-Strahlung des Mangans die gesamte K-Serie angeregt werden muß, und die verwendete Frequenz der K-$_\alpha$-Strahlung des Eisens schon kleiner ist, als die der K_β-Strahlung des Mangans. Einen Vorteil bietet jedoch die Eisenstrahlung, weil ihre K_β-Strahlung von Mangan stark absorbiert wird, und nur die K_α-Strahlung hauptsächlich zur Reflexion gelangt.

Es sollte geprüft werden, ob und inwieweit Aufbau und Veränderungen im Gitter mit der Eigenschaft des Ferromagnetismus verbunden seien. Der Aufbau des Mangans ist

1) Vgl. zum Einfluß der Gitterverzerrung R. Becker, Ztschr. f. Physik **62**. S. 253. 1930; W. Gerlach, Ztschr. f. Physik **64**. S. 502. 1930.

bekannt.[1]) Es tritt in zwei kubischen und einer tetragonalen Modifikation auf. Die kubische α-Modifikation mit einer Gitterkonstanten von 8,901 ÅE wird bei 742° C durch die kubische β-Phase mit $a = 6{,}305$ ÅE abgelöst, deren Stabilitätsbereich bis 1191° C reicht, und an die sich dann die tetragonale γ-Phase anschließt. Diese ist bei reinem Mangan durch Abschrecken nie festgehalten worden, sie konnte nur bei Legierungen mit einigen Metallen[2]), wie auch bei Mangan–Stickstoff[3]) festgestellt werden. Im Annäherungsverfahren fanden Persson und Öhman[4]) $a = 3{,}767$ ÅE und $\frac{c}{a} = 0{,}934$.

Meine Röntgenaufnahmen zeigten, daß jede Mangan–Stickstoffschmelze neben der α- bzw. β-Phase eine nahezu kubische γ-Struktur besaß. Da ich andererseits anfangs keine Mangan–Stickstoffschmelze mit γ-Struktur erhielt, die unmagnetisch war — ein nach späteren Beobachtungen einzuschränkender Satz — schien mir eine Beziehung zwischen dem Auftreten des Ferromagnetismus und der γ-Struktur wahrscheinlich. Innerhalb der magnetischen γ-Phase zeigten sich bei zunehmendem N-Gehalt Veränderungen der Atomabstände, mit denen eine Veränderung im magnetischen Verhalten Schritt hielt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben. Da mir nur fünf quantitativ meßbare Proben zur Verfügung standen, mußte bei den übrigen Schmelzen die Magnetisierung allgemein charakterisiert werden. Die Bezeichnungen „sehr schwach magnetisch“ usw. sind relativ auf die gemessenen Magnetisierungswerte bei Manganstickstoff bezogen. Die Gitterkonstanten wurden aus den größten Debyeringen bestimmt und deren Werte gemittelt. Die Genauigkeit ist bei Messung des Ringdurchmessers bis auf 0,3 mm $\pm$ 0,007 ÅE.

In den vier ersten Aufnahmen der Fig. 7 sind die drei Phasen des Mangans in ihren charakteristischen Röntgenbildern dargestellt.

1) A. Westgren u. G. Phragmen, Ztschr. f. Physik **33**. S. 777. 1925; A. J. Bradley, Phil. Mag. [6] **50**. S. 1020. 1925; M. Gayler, Journ. Iron & Steel Inst. **115**. S. 393. 1927; M. Gayler, Nature **124**. S. 840. 1929; A. Ossawa, Sc. reports [1] **19**. S. 247. 1930.

2) E. Persson, Ztschr. f. physik. Chemie B. **9**. S. 25. 1930.

3) G. Hägg, Ztschr. f. physik. Chemie B. **6**. S. 221. 1929.

4) E. Persson u. E. Öhman, Nature. August 31. 1929.

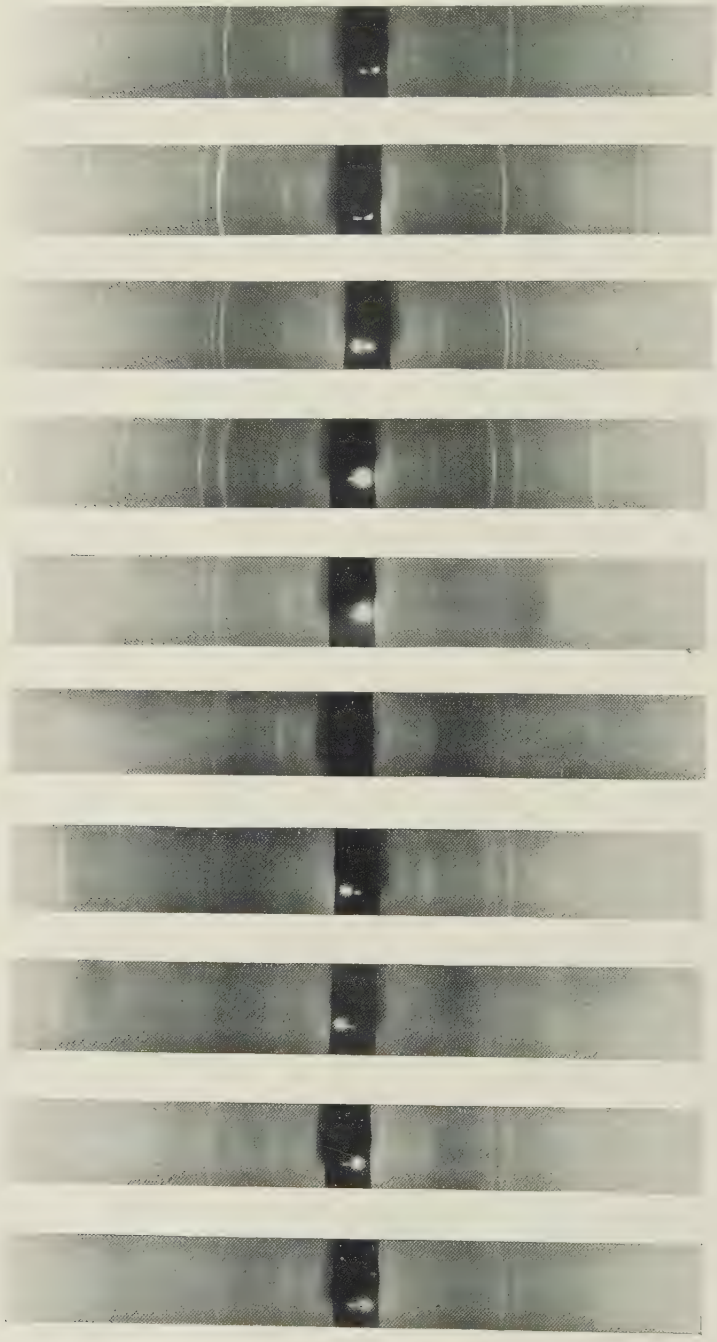


Fig. 7. Pulverphotogramme der verschiedenen Proben. ($^2/_3$ nat. Größe)

Tabelle 5

Nr.	Mangan	N-Gehalt	Feldstärke	Magnetisierung	Phasen	Gitterk. d. γ-Ph.	c/a	Umwandlungspunkt	Temperaturkoeffizient*)
115 a	Merck	nicht angebbar	600 Gauss	16,65 Gauss	$\gamma + \beta$	3,839 ÅE	0,994	—	—
115 b	„	„	600 „	16,4 „	$\gamma + \beta$	3,828 „	1,0	510° C	—
100	„	4 At.-%	600 „	4,33 „	$\gamma + \beta$	3,815 „	1,0	—	0,000588
107	„	8 „	600 „	13,6 „	$\gamma + \beta$	3,838 „	1,0	500° C	0,000748
118	„	ca. 10 „	600 „	19,98 „	$\gamma + \beta$	3,857 „	0,995	504° C	0,000745
110	„	—	—	—	α	—	—	—	0,000334
164	„	Spuren von N	—	völlig unmagn.	$\gamma + \beta$	3,765 „	0,987	—	—
119	Gayler	0,40 At.-%	—	sehr schwach magnetisch	γ	3,772 „	0,988	—	—
120	„	0,50 „	—	sehr schwach magnetisch	γ	3,772 „	0,986	—	—
125	„	12,8 „	—	sehr stark magnetisch	γ	3,833 „	0,995	506° C	—
128	„	Spuren von N	—	kaum magnet.	γ	3,771 „	0,986	—	—
109**)	Merck	—	600 Gauss	17,4 Gauss	$\gamma + \alpha$	3,845 „	1,0	520° C	0,000696

*) Die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes sind in obiger Tabelle angeführt, obwohl ihnen keine größere Bedeutung zugesprochen werden kann, weil sie an Proben verschiedener thermischen Vorbehandlung gemessen wurden. Immerhin ist das Ergebnis von gewissem Interesse, weil, bis auf Probe 107, der Temperaturkoeffizient mit der Magnetisierbarkeit zunimmt.

**) Probe 109 enthielt einen Tellurzusatz von 20 At.-% und kann mit den anderen Proben nicht verglichen werden.

Thermische Vorgeschichte der Proben in Fig. 7 und Tab. 5

Nr. 115a: Aus 2 Vorschmelzen, die bei 1250° C unter 750 mm Hg N-Druck hergestellt waren, bei 1290° C zusammengeschmolzen.

Nr. 115b: Probe 115a bei 1270° C im Vakuum umgeschmolzen. Dabei wurde nur eine geringe N-Abgabe beobachtet (etwa 1 At.-%).

Nr. 100: Aus 2 Schmelzen unter 500 mm Hg N-Druck. Bei 1270° C hergestellt. Bei 1300° C umgeschmolzen. Schmelzdauer drei Min. Gasabgabe beobachtet. Schmelze ist im Tiegel hochgetrieben worden.

Nr. 107: Unter 740 mm Hg N-Druck aus 2 Vorschmelzen erhalten. Bei 1270° C umgeschmolzen.

Nr. 118: Eine Vorschmelze unter 570 mm Hg N-Druck bei 1250° C hergestellt, die andere bei 1296° C unter demselben Druck. Zusammengeschmolzen bei 1270°.

Nr. 164: Eine stark magnetische Schmelze mit 10,2 At.-% N-Gehalt auf 1320° C 8 Min. lang gehalten. 10,2 At.-% N abgegeben.

Nr. 119: Bis 1340° C unter 570 mm Hg N-Druck erwärmt.

Nr. 120: Bis 1300° C unter 560 mm Hg N-Druck erwärmt.

Nr. 125: Bis 1260° C bei 700 mm Hg N-Druck 5 Min. lang erhitzt. Einsatz ist nicht durchgeschmolzen.

Nr. 128: Probe 125 im Vakuum 4 Min. auf 1300° C gehalten. Der Stickstoff ist dabei abgegeben worden.

Nr. 64: Mangan-Merck bis 900° C im Vakuum erhitzt, in Öl abgeschreckt.

Betrachten wir nun die Schmelzen der Tab. 5, und zwar zunächst die aus Mangan-Merck hergestellten.

Die Röntgendiagramme der einzelnen Proben enthält Fig. 7, die Auswertung derselben Tabb. 6—11.

Tabelle 6
Probe 100

d	d korr.*)	ϑ	Netzebene	Phase	Intensität	Gitterkonstanten
113,95	113,25	56° 37′ 30″	(131)	γ	st.	$c/a = 1$
104,76	104,09	52 2 42	(510)	β'	st.	
94,65	94,11	47 3 48	(332)	β	m. st.	
92,02	91,53	45 45 54	(220)	γ	st.	$a = 3{,}814$ ÅE
62,78	62,06	31 1 48	(131)	β	schw.	
61,54	60,81	30 24 18	(002)	γ	st.	$a = 3{,}817$ ÅE
59,56	58,81	29 24 18	(130)	α	m. st.	
56,25	55,48	27 44 24	(212)	β	st.	
52,85	52,05	26 1 30	(111)	γ	m. st.	$a = 3{,}814$ ÅE
						$a = 3{,}815$ ÅE
						$a' = 6{,}230$ ÅE (β)**)

*) Die gemessenen Ringdurchmesser müssen infolge endlicher Präparatdicke korrigiert werden.

$$d_{\text{korr.}} = d - \varrho\,(1 \pm \cos 2\vartheta) \begin{matrix} + \text{ für } 2\vartheta < 90^\circ \\ - \text{ für } 2\vartheta > 90^\circ \end{matrix} \quad 2\varrho = \text{Präparatdicke.}$$

**) a' ist die mittlere Gitterkonstante der kub. β-Phase.

Tabelle 7
Probe 107

d	d korr.	ϑ	Netzebene	Phase	Intensität	Gitterkonstanten
113,22	112,66	56° 19′ 48″	(131)	γ	m. st.	$a = 3{,}850$ ÅE
106,21	105,56	52 46 48			schw.	$c/a \simeq 1$
104,00	103,50	51 45	(510)	β		
91,18	90,77	45 23 6	(220)	γ	m. st.	$a = 3{,}838$ ÅE
62,43	61,84	30 55 12	(131)	β	schw.	
61,10	60,51	30 15 18	(002)	γ	m. st.	$a = 3{,}835$ ÅE
58,91	58,30	29 9	(130)	β	schw.	
55,72	55,10	27 33	(212)	β	st.	
52,45	51,81	25 54 18	(111)	γ	m. st.	$a = 3{,}830$ ÅE
						$a = 3{,}838$ ÅE
						$a' = 6{,}266$ ÅE (β)

Tabelle 8
Probe 115a

d	d korr.	ϑ	Netzebene	Phase	Intensität	Gitterkonstanten
113,88	113,18	56° 35′ 30″	(131)	γ	st.	$a = 3{,}841$ ÅE
104,08	103,46	51 43 48	(510)	β	m. st.	
91,12	90,61	45 18 18	(202)	γ	st.	$a = 3{,}843$ ÅE
61,26	60,52	30 15 30	(002)	γ	st.	$a = 3{,}834$ ÅE
59,18	58,43	29 12 54	(130)	β	m. st.	
55,85	55,07	27 35 6	(212)	β	st.	
54,07	53,28	26 38 24			m. st.	
52,60	51,80	25 54	(111)	γ	st.	$a = 3{,}846$ ÅE
						$a = 3{,}839$ ÅE
						$c/a = 0{,}994$
						$a' = 6{,}263$ ÅE (β)

Tabelle 9
Probe 115b

d	d korr.	ϑ	Netzebene	Phase	Intensität	Gitterkonstanten
114,17	113,47	56° 44′ 6″	(131)	γ	st.	$a = 3{,}831$ ÅE
104,80	104,17	52 5 6	(510)	β	m. st.	
94,35	93,81	46 54 18	(332)	β	schw.	
91,72	91,23	45 36 54	(202)	γ	m. st.	$a = 3{,}823$ ÅE
62,60	61,99	30 59 42	(131)	β	schw.	
61,66	60,92	30 27 36	(002)	γ	st.	$a = 3{,}810$ ÅE
59,65	58,90	29 27	(130)	β	m. st.	
56,28	55,51	27 45 18	(212)	β	st.	
54,41	53,62	26 37 12		?	schw.	
52,93	52,13	26 3 54	(111)	γ	st.	$a = 3{,}830$ ÅE
						$a = 3{,}828$ ÅE
						$c/a = 1$
						$a' = 6{,}225$ ÅE (β)

Tabelle 10

Probe 109

d	d korr.	ϑ	Netzebene	Phase	Intensität	Gitterkonstanten
113,01	112,33	56° 9′ 54″	(131)	γ	schw.	$a = 3{,}858$ ÅE
109,60	108,93	54 27 54		α	schw.	
105,65	105,02	52 30 36		α	m. st.	
99,97	99,38	49 41 24		α	schw.	
91,05	90,54	45 16 12	(202)	γ	m. st.	$a = 3{,}850$ ÅE
67,88	67,00	33 36		α	schw.	
64,85	64,14	32 4 12		α	m. st.	
61,41	60,66	30 19 48	(002)	γ	m. st.	$a = 3{,}826$ ÅE
57,79	57,02	28 30 36		α	schw.	
55,65	54,87	27 26 6		α	st.	
52,35	51,55	25 46 30	(111)	γ	m. st.	$a = 3{,}848$ ÅE
						$a = 3{,}845$ ÅE
						$c/a = 1$

Tabelle 11

Probe 118

d	d korr.	ϑ	Netzebene	Phase	Intensität	Gitterkonstanten
112,53	111,84	55° 55′ 12″	(131)	γ	st.	$a = 3{,}868$ ÅE
103,72	103,11	51 33 18	(510)	β	st.	
90,98	90,48	45 14 24	(220)	γ	st.	$a = 3{,}848$ ÅE
62,09	61,46	30 43 48	(131)	β	schw.	
60,87	60,13	30 3 54	(002)	γ	m. st.	$a = 3{,}856$ ÅE
58,95	58,25	29 7 30	(130)	β	st.	
55,70	54,92	27 27 36	(212)	β	st.	
53,91	53,13	26 33 36		?	schw.	
52,18	51,38	25 52 48	(111)	γ	m. st.	$a = 3{,}859$ ÅE
						$a = 3{,}857$ ÅE
						$c/a = 0{,}994$
						$a' = 6{,}281$ ÅE(β)

10. Unser Interesse sei bei Betrachtung der Röntgendiagramme insbesondere auf die γ-Phase gerichtet. Neben dieser tritt bis auf Probe 109, die Te enthält, nur β-Mangan auf. Die γ-Phase ist bis auf kleine Abweichungen, wobei das Achsenverhältnis $c/a = 0{,}994$ bestimmt wurde, kubisch-flächenzentriert mit einer Gitterkonstante a, die für die einzelnen Proben Werte von 3,815—3,857 ÅE annimmt. Allgemein nehmen die Magnetisierungswerte der Proben mit den a-Werten zu.

Um den Zusammenhang genau zu kennen, müßte man wissen, wie groß die Magnetisierung bei 100prozentiger γ-Phase wäre. Dazu kann man so gelangen.

Das spezifische Gewicht von α-Mangan ist 7,4, das von β-Mangan 7,29. Bei Annahme, daß im flächenzentrierten γ-Gitter die zu besetzenden Stellen mit Manganatomen besetzt sind, bestimmt sich dessen Dichte

$$\varrho = \frac{54{,}95 \cdot 4}{a^3} \cdot \frac{M_0}{16},$$

wobei M_0 die Masse des Sauerstoffatoms ist. Die an den Proben ermittelten und die ohne Rücksicht auf den N-Gehalt errechneten Werte sind in Tab. 12 aufgeführt. Die gemessenen spezifischen Gewichte liegen zwischen dem von β-Mangan und den aus dem γ-Gitter errechneten. Rückschließend kann man daraus den Anteil der γ-Phase berechnen. Wir haben uns erlaubt, die Magnetisierung bei reiner γ-Phase durch Division der beobachteten Magnetisierung durch die Anteilwerte der γ-Phase zu errechnen, was jedoch nicht ganz streng ist.

Tabelle 12

Probe	spez. Gewicht	Berechn. spez. Gew. d. γ-Phase	Anteil der γ-Phase
α-Mangan	7,4		
β-Mangan	7,29		
100	7,00	6,528	38 %
115a	6,91	6,41	43
115b	6,82	6,468	56
107	6,88	6,407	46
118	6,86	6,328	43

In Fig. 8 wird die Abhängigkeit der so umgerechneten Magnetisierbarkeit von der Gitterkonstanten a gegeben. Die Meßpunkte schmiegen sich einer Geraden an, was ohne Reduktion auf die reine γ-Phase weniger gut der Fall wäre. Die β-Phase der stickstoffhaltigen Proben zeigt, im Gegensatz zu der γ-Phase, eine Verkleinerung des Gitterparameters gegenüber dem bei Mangan-Merck durch Abschrecken von 900° C erhaltenen von 6,283 ÅE. Er kommt diesem Wert

um so näher, je größer die Aufweitung des γ-Gitters ist. Den Beweis, daß die β-Phase des Mangans keinen Anteil an der Magnetisierbarkeit besitzt, werde ich später (§ 1[illegible] nachholen.

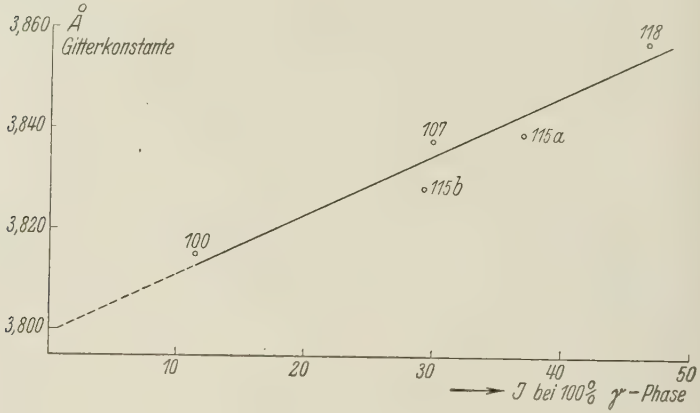


Fig. 8

Schmelzen aus Mn-Gayler

11. Röntgenographisch zeigten die Schmelzen aus Mangan-Gayler auch nach der N-Abgabe *fast reine γ-Struktur* mit dem Achsenverhältnis c/a zwischen 0,986 und 0,995. Völlig ver-

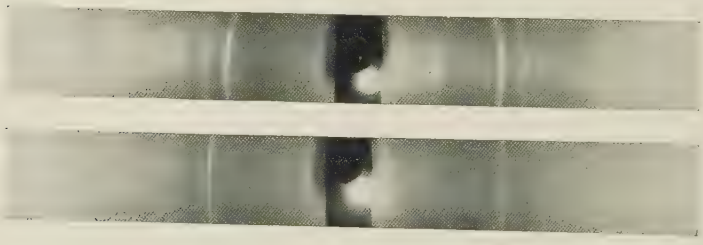


Fig. 9

schieden war das magnetische Verhalten der einzelnen Proben. Das mit 12,8 At.-Proz. Stickstoff angereicherte Mangan klebte an einem gewöhnlichen Hufeisenmagneten, während die überhitzten Schmelzen, am Faden aufgehängt, kaum auf denselben Magneten reagierten. Leider konnte trotz mannigfacher

Versuche kein in der Spule meßbares Pröbchen erhalten werden. Die Magnetisierbarkeit der nicht überhitzten Probe schätze ich mindestens auf das zweifache derjenigen der Mangan-Merckschmelzen. Sie ergibt sich nach Fig. 8 zu 28,6 [cgs]. Im folgenden seien die Daten der Mangan-Gayler-schmelzen aufgeführt.

Tabelle 13

Schmelze 125

d	d korr.	ϑ	Netz-ebene	Phase	Intensität	Gitter-konstanten
122,43	121,66	60° 49′ 48″	(222)	γ	m. st.	$a = 3{,}839$ ÅE
114,53	113,83	56 54 54	(131)	γ	st.	$a = 3{,}825$ ÅE
99,07	98,49	49 14 42		α	schw.	
94,38	93,84	46 55 12		α	schw.	
92,06	91,54	45 46 12	(202)	γ	st.	$a = 3{,}823$ ÅE
61,69	60,95	30 28 30	(002)	γ	st.	$a = 3{,}828$ ÅE
54,17	53,38	26 46 24			s. schw.	
52,70	51,88	25 52 48	(111)	γ	st.	$a = 3{,}835$ ÅE
						$a = 3{,}833$ ÅE
						$c/a = 0{,}992$

Das zugehörige Röntgenbild ist in Fig. 7 enthalten.

Tabelle 14

Schmelze 119

d	d korr.	ϑ	Netz-ebene	Phase	Intensität	Gitter-konstanten
117,82	117,09	58° 32′ 42″	(131)	γ	m. st.	$a = 3{,}772$ ÅE
100,19	99,66	49 49 48		α	schw.	
94,03	93,50	46 45	(202)	γ	m. st.	$a = 3{,}770$ ÅE
62,28	61,55	30 46 30	(002)	γ	st.	$a = 3{,}775$ ÅE
53,69	52,90	26 27	(111)	γ	st.	$a = 3{,}769$ ÅE
						$a = 3{,}772$ ÅE
						$c/a = 0{,}988$

Die magnetische Schmelze 125 hat infolge der Gasaufnahme eine Gitteraufweitung auf 3,833 ÅE erfahren. Bei den überhitzten, fast unmagnetischen Schmelzen 119, 120 ist das Gitter wieder bis auf 3,772 ÅE zusammengefallen, ein Wert, der dem von Westgren und Phragmen für das reine γ-Gitter

angegebenen fast gleichkommt. Die Verwaschenheit der Linien im Röntgenbild deutet auf eine Störung des γ-Gitters nach N-Abgabe hin.

Bisherige Ergebnisse

12. a) Die bisherigen Versuche haben einwandfrei ergeben, daß das Mangan-Merck etwa bei 1100° C, Mangan-Gayler schon bei 1060° C Stickstoff rasch und in reichlicher Menge aufnimmt und nach dem Schmelzen bei 1300—1320° C ebenso abgibt.

b) Das tetragonale γ-Gitter des Mangans [oberhalb 1191° C stabil nach Gayler[1]) und Öhman[2])] wird bei Stickstoffaufnahme dem kubischen Gitter angenähert. Zugleich tritt eine erhebliche Gitteraufweitung ein (beobachtet ist $a = 3{,}772$ bis 3,857 ÅE), die wahrscheinlich proportional der Stickstoffaufnahme ist. Die γ-Struktur bleibt selbst nach langsamer Abkühlung der Schmelze, die sich über eine Stunde hin erstrecken kann, erhalten. Bei reinem Mangan ist auch durch Abschreckung auf Zimmertemperatur die γ-Struktur nicht zu fixieren. Läßt man aber eine Schmelze, die bei 1300° C ihren Stickstoff abgegeben hat, auf Zimmertemperatur abkühlen, so besitzt sie γ-Struktur mit einer dem reinen Mangan annähernd entsprechenden Gitterkonstanten $a = 3{,}772$ ÅE. Jedoch bleibt das Achsenverhältnis erhöht. Vielleicht genügen Spuren von Stickstoff, um die Rückbildung des γ-Gitters in α- und β-Mangan zu verhindern.

c) Bei dem weniger reinen Mangan-Merck, wo in dem Temperaturintervall von 1100—1320° C die β- neben der γ-Phase erhalten wurde, zeigte das γ-Gitter bei Stickstoffaufnahme Aufweitung, das β-Gitter nicht. Vielmehr sind hier die Gitterparameter zu kleineren Werten hin verschoben.

d) Mit der N-Aufnahme und Gitteraufweitung ist das Auftreten des Ferromagnetismus verbunden, wie insbesondere aus Fig. 8 hervorgeht. In dem reinen Mangan-Gayler, welches infolge Überhitzung auf 1300° C N abgegeben hat, läßt sich kaum noch Ferromagnetismus nachweisen. Bei Mangan-Merck liegen die Verhältnisse etwas verwickelter. Die Proben zeigten

---

1) und 2) A. a. O.

erst nach einer kurzen Erwärmung auf etwa 1300° C das Maximum ihrer Magnetisierbarkeit. Selbst sehr kurze Überhitzungen bis 1600° C konnten sie ertragen, ohne eine wesentliche Einbuße ihrer ferromagnetischen Eigenschaften zu erleiden. Die Gitteraufweitung hatte sich dabei erhalten. Doch konnte auch hier der Stickstoff bei genügend langer Überhitzung (6—8 Min.) bei 1320° C herausgetrieben werden. Die Gitteraufweitung war zurückgegangen ($a = 3{,}765$ ÅE) bei gleichzeitigem völligen Verlust des Ferromagnetismus (Schmelze 164, Tab. 5).

Diskussion

13. Es entsteht zunächst die Frage: Kommt der Ferromagnetismus dem *aufgeweiteten γ-Gitter* des Mangans zu, wobei der Stickstoff nur eine sekundäre Bedeutung besitzt, oder ist das Auftreten des Ferromagnetismus als eine Folge des Stickstoffgehaltes anzusehen? Lag ersterer Fall vor, so hätte man ein ferromagnetisches Mangan erhalten müssen, falls man durch irgendwelche Eingriffe in der Lage gewesen wäre, das γ-Gitter mit genügend großem Atomabstand zu fixieren. Die Antwort ergab folgender Versuch: Einem Schmelzgut aus Mangan-Gayler wurde 5 At.-Proz. Kupfer zugesetzt und dasselbe unter Stickstoff geschmolzen. Die mit Stickstoff angereicherte Schmelze war ferromagnetisch. (Mangan + Kupfer ist, wie von mir bis 15 At.-Proz. Kupfer bestätigt wurde, unmagnetisch). Nachdem die Schmelze einige Minuten lang unter Stickstoffabgabe auf 1320° C gehalten war, zeigte sie sich fast unmagnetisch, die Gitteraufweitung ($a = 3{,}826$ ÅE) hatte sich durch den Kupferzusatz jedoch erhalten. Damit ist bewiesen, daß der Ferromagnetismus nicht auf das aufgeweitete γ-Gitter, sondern auf den aufgenommenen Stickstoff zurückzuführen ist.

Es fragt sich weiter, in welcher Form der Stickstoff im Mangan enthalten ist. Schon die verhältnismäßig geringe N-Aufnahme bis zu 12,8 At.-Proz. steht in keinem stöchiometrischen Verhältnis der bekannten Nitride Mn_3N_2, Mn_5N_2, Mn_7N_2, da schon die letzte stickstoffärmste Verbindung, die überdies durch Schmelzen in Stickstoffatmosphäre nie erhalten worden ist, schon 22,2 At.-Proz. N enthält. Um mit Sicher-

heit den als Nitrid gebundenen Stickstoff zu bestimmen, wurden Analysen angestellt. Das Mangan wurde in HCl gelöst, die Lösung mit Lauge übersättigt und das ausgetriebene Ammoniak in $^1/_{10}$-Normalsalzsäure aufgefangen und zurücktitriert. Es ergaben sich durchgehend Werte, die unter 1 At.-Proz. lagen oder 1 At.-Proz. nur wenig überschritten. Daß die geringen Mengen von möglichen Nitriden den Ferromagnetismus verursachen könnten, wird durch die Messungen von Ishiwara[1]) widerlegt, der bei seinen durchnitrierten Proben Magnetisierungswerte feststellte, die nur $^1/_4$—$^1/_3$ von den von mir gemessenen Werten ausmachen.

Zu demselben Ergebnis führt die Diskussion der Röntgenaufnahmen. Der Vorgang einer Vergrößerung oder Verkleinerung des Gitterparameters durch Stickstoffaufnahme oder -abgabe wäre bei Annahme eines Nitrides schwer denkbar, ebenso wenig die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Gitterkonstanten. Man hätte vielmehr neue Linien im Röntgenbilde erhalten müssen, deren Intensitäten als Maßzahl des gebildeten Nitrides mit der Magnetisierung im Verhältnis zu stehen hätten.

14. Da uns die Röntgenaufnahmen, des geringen Streuvermögens der leichten Stickstoffatome wegen, keinen Aufschluß über ihre Atomlagerung im Gitter geben, sind wir auf die Diskussion der Raumverhältnisse im Gitter angewiesen. Persson[2]) hat bereits gezeigt, daß Mangan-Kupferschmelzen bis 15 At.-Proz. Kupfer, kurz unter dem Schmelzpunkt abgeschreckt, γ-Struktur zeigen. Und zwar steigt mit Erhöhung des Kupfergehaltes von 3,8—15 Proz. das Achsenverhältnis c/a von 0,943—0,975, die a-Werte sinken jedoch von 3,771 bis 3,755 ÅE. Im ganzen entspricht das einer geringen Gitteraufweitung, wie das beim Mischkristall auch zu erwarten ist. Man wird nicht fehlgehen, aus der bedeutend stärkeren Gitteraufweitung des γ-Mangans bei Aufnahme einiger Atomprozente Stickstoff zu schließen, daß hier keine Mischkristallbildung vorliegt, sondern daß die Stickstoffatome in den Zwischenräumen des Mangangitters Platz finden und zwar können wir

1) T. Ishiwara, Sc. reports of the Toh. Univ. (1) **5**. S. 53. 1916.
2) E. Persson, Ztschr. f. physik. Chem. **9**. S. 25. 1930.

annehmen, daß zunächst nur die Würfelmitten des kubisch flächenzentrierten Gitters besetzt werden. Nach Eisenhuts Bezeichnung[1]) würde es sich also um eine „feste Lösung" handeln. Diese Vorstellung deckt sich mit der von G. Hägg[2]), der eingehende Untersuchungen über den Kristallbau der Übergangsmetalle bei Einlagerungen von Metalloiden ausgeführt hat. Hägg konnte feststellen, daß, solange das Verhältnis aus Metalloidradius und Metallradius (beurteilt nach Goldschmidt) kleiner als 0,59 war, die Phasen einfache Struktur zeigten, bei größerem Verhältnis jedoch viel komplizierter sind. Bei den ersteren entstehen immer Strukturen, die durch Einlagerung der Metalloide in das Metallgitter erklärt werden können, und denen er die Bezeichnung Einlagerungsstruktur gibt. Als eine solche haben wir das aufgeweitete γ-Gitter aufzufassen, das, wenn auch nicht selbst ferromagnetisch, das Entstehen des Ferromagnetismus außerordentlich begünstigt.

Da die β-Phase nicht aufgeweitet wird, der Gitterparameter derselben bei den mit N angereicherten Proben sogar kleiner ist, als bei reinem Mangan (§§ 9 u. 10), werden hier die Stickstoffatome eine andere Lagerung im Elementarwürfel einnehmen, wie bei der γ-Phase, die wir als feste Lösung anzusehen genötigt waren. Es liegt nahe anzunehmen, daß die β-Phase mit kleinerer Gitterkonstante ein Mischkristall ist, der aber an der Magnetisierung keinen oder geringen Anteil besitzt, weil die am stärksten magnetischen Proben mit beträchtlich aufgeweitetem γ-Gitter nur eine geringe Verschiebung des Gitterparameters der β-Phase aufweisen. Aus diesem Grunde ist in Fig. 8 die β-Phase unberücksichtigt geblieben.

Die für den Ferromagnetismus maßgebende γ-Phase bildet sich bei Stickstoffeinwirkung schon bei bedeutend tieferen Temperaturen, als bei reinem im Vakuum erhitzten Mangan. Das Mangangitter zeigt, sobald die Stickstoffaufnahme merkbar ist (970° C), neben der β-Phase schon einen deutlichen Anteil γ-Phase, bei genügender N-Aufnahme (10 At.-Proz. N) ist die β-Phase fast restlos in γ-Phase umgewandelt. Wir müssen

---

1) O. Eisenhut u. E. Kaup, Ztschr. f. Elektrochemie **36**. Nr. 6. S. 392. 1930.

2) G. Hägg, Ztschr. f. physik. Chem. **6**. S. 221. 1929; **12**. S. 33. 1930.

uns vorstellen, daß die N-Atome bei Erwärmung auf genügend hohe Temperatur in das im Gleichgewichtszustand bestehende Gitter eindringen und durch Beeinflussung des inneren Kraftfeldes die Umordnung in γ-Mangan verursachen.

Ein analoger Einbau des Stickstoffs in Eisen ist von Eisenhut und Kaup[1]) festgestellt worden. Allerdings erfolgt der Einbau nur bei Erwärmung in Ammoniak, nicht bei der in elementarem Stickstoff. Die γ-Phase des Eisens, über 600° C stabil, wenn Eisen N aufgenommen hat, zeigt bei N-Aufnahme dieselbe Aufweitungserscheinung wie Mangan.

15. Die bei Mangan–Stickstoff gefundene Erscheinung in Verbindung mit den Ergebnissen von G. Hägg über den Kristallbau der Übergangsmetalle bei Einlagerung von Metalloiden legt es nahe, den Ferromagnetismus von Mangan–Kohlenstoff, Mangan–Wasserstoff und Mangan–Bor auf einen analogen Einbau der Metalloidatome im Mangangitter zurückzuführen. Die Annahme, die Verbindung MnB beim Mangan–Bor-System als ferromagnetischen Träger anzusehen[2]), erscheint schon allein deshalb zweifelhaft, weil das Maximum der Magnetisierbarkeit bei der Konzentration $Mn_{1,7}B$ liegt.

Die Manganschmelzen, die von mir unter Wasserstoff hergestellt wurden, zeigten keinen Ferromagnetismus, ihre Struktur war die des reinen, etwas aufgeweiteten β-Mangans. Sie wurden nicht weiter untersucht. Das im Methanstrom bei 725° C geglühte Mangan-Gayler mit sehr schwachem Ferromagnetismus besaß fast unveränderte α-Struktur. Schlüsse können der geringen Effekte wegen hieraus nicht gezogen werden. Der röntgenographische Befund an stark ferromagnetischem Mangan–Bor (25 At.-Proz. B) ergab ein neuartiges Gitter (Fig. 9), dessen Auswertung nicht gelang. Da nach Hägg für Mangan–Bor der relative Metalloidradius bezogen auf Mangan 0,75 ist, dürfte auch bei Annahme einer Einlagerungsstruktur eine Komplikation des Mangangitters zu erwarten sein. Ob sie hier vorliegt, konnte noch nicht entschieden werden.

---

1) O. Eisenhut u. E. Kaup, Ztschr. f. Elektrochem. **36.** [6]. S. 392. 1930.

2) E. Wedekind, Chem. Ber. **40.** S. 1259. 1907.

Zusammenfassung

1. Wird Mangan unter Stickstoff rasch erhitzt, so setzt bei Mn-Merck bei 1100° C, bei Mn-Gayler bei 1060° C eine rasche Stickstoffaufnahme ein. Mit ihr wird der Einsatz ferromagnetisch. Die Gasaufnahme betrug bei 6 Min. langem Erhitzen bei 1100° C bis zu 12,8 At.-Proz. Bei 1300 bis 1320° C wird der Stickstoff wieder abgegeben, wodurch die Schmelzen wieder unmagnetisch werden.

2. Die magnetischen Schmelzen zeigen alle mehr oder weniger γ-Struktur des Mangans mit starker Annäherung zum kubischen Gitter. Bei Stickstoffaufnahme tritt eine Vergrößerung des Gitterparameters von 3,772—3,857 ÅE auf. Das aufgeweitete γ-Gitter konnte als Lösung des Stickstoffs in Mangan nachgewiesen werden. Die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Gitteraufweitung, die ein Maß für die Menge des eingelagerten Stickstoffs ist, ist in gewissen Grenzen linear (Fig. 8). Die γ-Phase begünstigt den Ferromagnetismus des Mangans bei Einlagerung von Stickstoff in außerordentlicher Weise, ohne selbst ferromagnetisch zu sein.

3. Die β-Phase des Mangans, die bei Stickstoffaufnahme nicht aufgeweitet, sondern verdichtet wird, ist ein Mischkristall, der keinen oder geringen Beitrag zur Magnetisierung der Schmelze abgibt.

4. Die magnetischen Lösungen aus Mangan-Merck konnten bei 1250—1270° C in meßbare Form geschmolzen und ihre Magnetisierungswerte gemessen werden. Sie schwanken bei den einzelnen Proben bei einer Feldstärke von 600 Gauss zwischen 4,30 und 20,0. Die Umwandlungspunkte sämtlicher Proben einschließlich der aus Mangan-Gayler hergestellten Probe liegen bei etwa 500° C. Magnetisierungskurven an Mangan-Merck + N ergaben Koerzitivkräfte von 200 Gauss. Aus Mangan-Gayler können keine durchgeschmolzene magnetische Mangan–Stickstoff-Proben hergestellt werden, weil beim Schmelzpunkt dieses Mangans der Stickstoff abgegeben und die Probe unmagnetisch wird. Die an Mangan-Gayler erhaltenen Ergebnisse sind an gesinterten Proben gewonnen.

5. Die Versuche, durch Einlagerung von Wasserstoff und festem Kohlenstoff in Mangan ferromagnetische Schmelzen zu erhalten, waren erfolglos. Mangan zeigt, in Methangas bei

725° C 30 Min. lang geglüht, einen sehr kleinen ferromagnetischen Effekt. Das Röntgenbild an ferromagnetischem Mn–B (25 At.-Proz. B) ergab ein neues Gitter, das noch nicht entziffert werden konnte.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft schulde ich für die zur Verfügung gestellte Röntgenapparatur Dank. Insbesondere aber danke ich Hrn. Prof. Grüneisen für die Anregung zu dieser Arbeit und für das stets fördernde Interesse während der Anfertigung.

Nachtrag

Nach Fertigstellung dieser Arbeit wurde uns durch die Freundlichkeit von Hrn. Prof. Schenck-Münster die noch nicht veröffentlichte Dissertation von Hrn. Kortengräber über „Gleichgewichtszustände im System Mangan–Stickstoff" zur Verfügung gestellt. Der röntgenographische Befund der von ihm angenommenen Verbindung Mn_8N_2 ergänzt insofern meine Ergebnisse, die an den von mir als feste Lösungen angenommenen Proben aus Mangan + Stickstoff gewonnen waren, als Kortengräber bei seiner Verbindung Mn_8N_2 ebenfalls ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einem noch größeren Gitterparameter $a = 3{,}874$ ÅE findet. Die Verbindung Mn_8N_2 (20 At.-Proz. N), bei der alle Zellenmitten mit N-Atomen besetzt sind, würde meiner Auffassung nach der *gesättigten* Lösung entsprechen, die von Kortengräber ebenfalls als ferromagnetische gefunden wurde. Größere N-Gehalte ergaben ein vollständig neues Gitter bei Verlust des Ferromagnetismus.

Lebenslauf

Am 18. Mai 1901 wurde ich, Robert Ochsenfeld, als Sohn des Landwirts Eduard Ochsenfeld in Helberhausen Kreis Siegen geboren. Ich bin evangelisch und besitze die preußische Staatsangehörigkeit. Nach einem vierjährigen Besuch der Volksschule meines Heimatortes besuchte ich von 1911 bis 1915 die Rektoratsschule zu Hilchenbach, anschließend bis 1918 die Präparandenanstalt und von 1918 bis 1921 das Lehrerseminar daselbst, an dem ich Ostern 1921 das Lehrerexamen ablegte. Nach längerer Krankheit bezog ich im Frühjahr 1925 die Universität Marburg a. d. L., an der ich Physik, Mathematik und Erdkunde studiere. Ostern 1927 legte ich die Ergänzungsprüfung für Volksschullehrer und im Herbst desselben Jahres die Ersatzreifeprüfung an der Oberrealschule in Marburg ab.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren: Berek, Fraenkel, Grüneisen, Heidegger, Hensel, Jaensch, Krafft, Neumann, Cl. Schäfer, F. A. Schulze, Schultze-Jena, Senftleben und Tomaschek. Ihnen allen schulde ich Dank.